

10/532726

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/13714

27.10.03

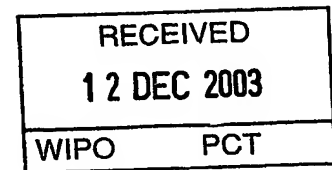
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 2 1 4 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 2 1 4 1]

出 願 人 出 光 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

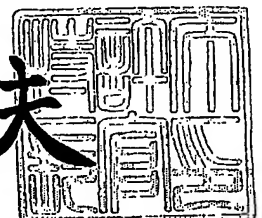


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 9 4 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK9602

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 38/00

【発明の名称】 三フッ化ホウ素またはその錯体の回収・リサイクル方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 弘中 義雄

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 関口 浩紀

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 吉田 幸生

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 坪内 俊之

【特許出願人】

 【識別番号】 000183646

 【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 三フッ化ホウ素またはその錯体の回収・リサイクル方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用し、反応が終了した後、反応生成物と反応溶媒を分離することを特徴とする触媒の回収方法。

【請求項 2】 反応溶媒が、オゾン破壊係数が 0 のヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒である請求項 1 に記載の回収方法。

【請求項 3】 反応溶媒が、エーテル結合を有するヒドロフルオロカーボン化合物を含む溶媒である請求項 1 に記載の回収方法。

【請求項 4】 反応溶媒が、さらに比重 1.1 以上のフッ素含有化合物を含む混合溶媒である請求項 1～3 のいずれかに記載の回収方法。

【請求項 5】 ヒドロフルオロカーボン化合物が、組成式 $C_n H_m F_{2n-m+2}$ (ただし、 $n=3\sim 12$ 、 $m=1\sim 2n$) で表される化合物、またはフッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数 12 以下のパーフルオロ環状カーボン化合物である請求項 1～4 のいずれかに記載の回収方法。

【請求項 6】 含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物が、組成式 $C_n H_m F_{2n-m+2}O$ (ただし、 $n=3\sim 12$ 、 $m=1\sim 2n$) で表される化合物、またはフッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数 12 以下のパーフルオロ含酸素環状カーボン化合物である請求項 1～5 のいずれかに記載の回収方法。

【請求項 7】 三フッ化ホウ素の錯体において、三フッ化ホウ素と錯体を形成する錯化剤が極性化合物である請求項 1～6 のいずれかに記載の回収方法。

【請求項 8】 錯化剤が、水、アルコール類、エーテル類、フェノール類、アミン類、ケトン類、アルデヒド類、エステル類、酸無水物および酸類からなる群から選ばれるものである請求項 7 に記載の回収方法。

【請求項 9】 三フッ化ホウ素の錯体が、三フッ化ホウ素・エーテル錯体である請求項 1～8 のいずれかに記載の回収方法。

【請求項 10】 三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応が、オレフィンの二量化反応、オリゴマー化反応、縮合反応または重合反応である請求項 1～9 のいずれかに記載の回収方法。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれかに記載の方法により回収した触媒を当該反応に再使用することを特徴とする触媒のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、三フッ化ホウ素またはその錯体の回収・リサイクル方法に関し、詳しくは、触媒として三フッ化ホウ素またはその錯体を用いた、アルキル化、オレフィンの縮合反応、オリゴマー化反応、重合反応、縮合反応、異性化反応を利用した化合物の製造、石油樹脂、クロマンインデン樹脂の製造において、反応終了後に、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む溶媒を回収し、再使用する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

三フッ化ホウ素あるいは三フッ化ホウ素と錯化剤（配位子）からなる三フッ化ホウ素錯体は、いわゆるフリーデルクラフツ型触媒としてよく知られており、 AlCl_3 、 FeCl_3 および硫酸等と比較して、副反応を抑制し、主反応だけを効果的に促進するといった優れた触媒性能を持っている。そのため、三フッ化ホウ素およびその各種錯体は、アルキル化、異性化、重合、二量化、縮合、付加、分解および脱水等の種々の化学反応における触媒として、工業的に広く使用されている。

三フッ化ホウ素の主な工業的用途としては、例えば、エチレンとベンゼンから気相アルキル化によってエチルベンゼンを製造する際の触媒としての用途がある。また、合成洗剤や抗酸化剤に使われるアルキルベンゼン類は、オレフィン類と芳香族類との液相アルキル化反応により製造されているが、この製造の際の触媒にも三フッ化ホウ素またはその錯体を使用されている。

さらに、接着剤や印刷インク等の分野で広く使用されている石油樹脂やクロマ

ンインデン樹脂を製造するときの重合触媒としても三フッ化ホウ素またはその錯体が使われおり、この触媒を用いた場合、製品の劣化や装置の腐食が少ないという効果がある。以上のように、三フッ化ホウ素またはその錯体は、化学工業界の製造触媒として種々の用途に供されている触媒である。

【0003】

三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素と錯化剤（配位子）からなる三フッ化ホウ素錯体触媒は、対象とする反応に応じ、三フッ化ホウ素単独あるいは三フッ化ホウ素に対して種々の化合物を適宜の割合で配位させた錯体の形態で使用されている。そして、三フッ化ホウ素またはその触媒を使用した反応が終了した後は、三フッ化ホウ素を失活させて、反応生成物と触媒を分離することが一般的に行われている。反応生成物と触媒の分離には、通常、反応液に水を加えて三フッ化ホウ素を失活させ、反応生成物を水洗する方法、アンモニア、水酸化ナトリウム、石灰等の塩基性水溶液で反応液を中和した後、反応生成物を水洗する方法が採用されている。

しかしながら、水洗工程や中和工程においては、高濃度の三フッ化ホウ素の水和物や三フッ化ホウ素の中和物である、フッ化物やホウ素を含む廃水が排出されるため、近年、環境汚染の問題を考慮して、フッ化物やホウ素を含む廃水の除去対策を講ずることが望まれている。特に、ホウ素を簡便に除去することは、現在の排水処理技術では困難であり、ホウ素を完全に除去するにはコストがかかってしまうため、ホウ素を低コストで除去することが望まれている。さらに、三フッ化ホウ素は高価であるため、除去した三フッ化ホウ素を回収して再使用することが望まれている。

三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を触媒として用いるオレフィンの縮合反応の場合、反応生成物流体を静置しても、三フッ化ホウ素錯体は、反応生成物にほとんど溶け込んでしまうか、エマルジョンを形成してしまい、反応生成物と三フッ化ホウ素錯体触媒とを完全に分離することは困難である。このため、水による洗滌や塩基性水溶液による洗滌によって、反応生成物から三フッ化ホウ素を取り除いている。しかしながら、三フッ化ホウ素錯体に水や塩基性溶液を加えると、三フッ化ホウ素触媒は、 $\text{BF}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ のような水錯体や、三フッ

化ホウ素塩類を生成してしまうため、触媒としてそのまま繰り返し使用することはできない。また、リン酸、酢酸またはフェノールと BF_3 の錯体を用いて、触媒層と反応生成物を分離する方法（例えば、特許文献1参照）も知られているが、触媒濃度を10%以上としないと反応が遅くなってしまう。また、反応生成物と触媒との分離が不十分であり、再使用できる触媒量は限られてしまう。また、触媒がブレンステッド酸として作用するため、異性化等の副反応が起こってしまい、特にオレフィンの縮合二量化反応には、上記分離方法は採用することができない。

【0004】

従来、三フッ化ホウ素の回収方法としては、三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を含有する反応生成物流体を、温度 200°C 以下でフッ化カルシウム（ CaF_2 ）に接触させ、生成したテトラフルオロホウ酸カルシウム塩（ $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ ）を $100\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化カルシウムとを得ることにより、三フッ化ホウ素を回収する方法がある（例えば、特許文献2参照）。

同様に、フッ化リチウム、フッ化ストロンチウムおよびフッ化バリウムなどのフッ化物を用いてテトラフルオロホウ酸塩を生成させ、 $100\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素を回収する方法がある（例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照）。

しかしながら、三フッ化ホウ素を触媒として用いる反応では、室温以下の低温で反応させることが必要な場合が多く、反応終了後、テトラフルオロホウ酸塩を合成するのに有利な 100°C 程度の高温にすると、副反応が起こって、目的とする反応生成物の収量の低下や品質低下を引き起こす。室温以下の条件では、ほとんど錯体を形成しない。また、高温での加熱分解反応は、省エネの観点から好ましくない。

また、反応生成物流体に粘性がある場合、テトラフルオロホウ酸カルシウムなどのホウ酸塩との完全な分離は困難であり、時間と労力を必要とするという問題がある。

三フッ化ホウ素錯体の回収方法として、三フッ化ホウ素が分散および／または

溶解してなる非導電性流体に、直流および／または交流の電圧を印加することにより、非導電性流体から三フッ化ホウ素錯体を沈降分離させ、次いで分離した錯体を加温することにより、三フッ化ホウ素錯体を回収する方法も知られている（例えば、特許文献6参照）。

しかしながら、この回収方法においては、反応終了後、外部電源から数百Vの電圧を30分間以上継続して印加する必要があり、そのままでは反応がさらに進行して副反応が起こってしまうため、反応停止処理が必要となる。また、反応混合物に溶解した三フッ化ホウ素錯体が、常に分離するとは限らないという問題もある。電気設備も必要となり、この回収方法で三フッ化ホウ素錯体を完全に分離させることは困難であった。

【0005】

【特許文献1】

特開平02-45429号公報（第1-6頁）

【特許文献2】

特開2000-109313号公報（第1-9頁）

【特許文献3】

特開2000-128522号公報（第1-9頁）

【特許文献4】

特開2000-135402号公報（第1-9頁）

【特許文献5】

特開2000-135403号公報（第1-9頁）

【特許文献6】

特開2001-104805号公報（第1-11頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する反応生成物から、高価かつ有害な三フッ化ホウ素含有化合物を、高い効率で分離除去し、反応に再使用方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、三フッ化ホウ素またはその錯体を溶解し、かつ比較的分子量の大きなオレフィン類を溶解しない溶媒系を見出し、オレフィン類の縮合反応時に、触媒系のリサイクルが可能であることを見出した。また、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する反応生成物から、上記特定の溶媒を用いて、高価かつ有害な三フッ化ホウ素を含有する化合物を、高い効率で分離除去し、触媒として反応に再使用することができる画期的な方法を見出した。すなわち、ヒドロフルオロカーボン化合物類を溶媒として使用することにより、生成物系に混入する触媒の量が抑えられ、また、副生物が少なくなることも判明した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用し、反応が終了した後、反応生成物と反応溶媒を分離することを特徴とする触媒の回収方法、およびこの方法により回収した触媒を当該反応に再使用することを特徴とする触媒のリサイクル方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする、アルキル化反応、オレフィンの縮合、オリゴマー化、重合、異性化、分解、脱水等の種々の化学反応において、反応溶媒として、三フッ化ホウ素またはその錯体の少なくとも一部を、分散および／または溶解する溶媒であって、目的とする反応生成物と溶媒系との間で界面を形成する性質を持つヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用する。このような反応溶媒を使用することにより、反応終了時に、静置するだけで、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む溶媒層と反応生成物層とを形成させ、反応生成物と触媒とを分離することができる。そして、反応生成物層は後処理系へ、触媒層は、同じ反応系に戻し

て触媒兼溶媒として再使用することができる。

上記の条件を満たす溶媒としては、ヒドロフルオロカーボン化合物、ヒドロフルオロカーボン化合物の共沸混合物、ヒドロフルオロカーボン化合物とパーフルオロカーボン化合物の混合物、含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物であるエーテル化合物などが挙げられる。ヒドロフルオロカーボン化合物はフルオロカーボンの一種であり、オゾン破壊係数が0で、成層圏のオゾン層への影響がない化合物であり、水素基を有するものである。

【0009】

ヒドロフルオロカーボン化合物としては、組成式 $C_n H_m F_{2n-m+2}$ （ただし、 $n=3\sim 12$ 、 $m=1\sim 2n$ ）で表される化合物が挙げられる。ただし、常温で気体の化合物は除く。処理時に加圧して液化させる必要があるからである。 n が12を超えると、沸点が高くなるため、取り扱いが煩雑となる。また、入手が困難となる。

組成式が $C_n H_m F_{2n-m+2}$ であるヒドロフルオロカーボン化合物としては、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン ($C_5 H_2 F_{10}$) (HFC-43-10mee)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-オクタフルオロブタン ($C_4 H_2 F_8$)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン ($C_4 H_5 F_5$)、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン ($C_4 H_2 F_6$)、1H-パーフルオロヘプタン ($C_7 H F_{15}$)、1H-パーフルオロヘキサン ($C_6 H F_{13}$)、1H, 1H, 2H-パーフルオロオクタン ($C_8 H_3 F_{15}$)、1H, 2H-パーフルオロオクタン ($C_8 H_2 F_{16}$)、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン ($C_3 H_2 F_6$)、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン ($C_3 H_3 F_5$)などが挙げられる。また、フッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数12以下のパーフルオロ環状カーボン化合物（例えば、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン ($C_5 H_3 F_7$)、2H, 3H-パーフルオロデカリン ($C_{10} H_2 F_{16}$)）も用いることができる。

また、含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物として、組成式 $C_n H_m F_{2n-m+2} O$ （ただし、 $n=3\sim 12$ 、 $m=1\sim 2n$ ）で表されるものが挙げられる。具体

的には、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エーテル、ヘプタフルオロプロピル-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル(C₅H₂F₁₁O)などが挙げられる。フッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数12以下のパーフルオロ含酸素環状カーボン化合物も用いることができる。

現在、成層圏のオゾン層の破壊原因として、フルオロカーボンが挙げられており、それを防ぐためには、オゾン層破壊の可能性のない溶媒を使用しなければならない。上記ヒドロフルオロカーボン化合物はこの要件を満足するものである。

【0010】

本発明で用いるヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒の使用量は、原料100質量部に対して10～500質量部が好ましく、50～200質量部がより好ましい。溶媒の使用量が多過ぎると、反応子の容積が大きくなるため、攪拌や温度の制御が困難となる。溶媒の使用量が少な過ぎると、触媒分離に時間がかかってしまう。

本発明で用いる溶媒としては、上記ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類に、比重1.1以上のフッ素含有化合物を加えた混合溶媒であってもよい。比重1.1以上のフッ素含有化合物としては、パーフルオロ化合物、パーフルオロオクタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロポリエーテルなどが挙げられる。比重が1.1未満であると、反応生成物を溶媒層から分離するときに分離に時間がかかり、分離しにくくなる。また、三フッ化ホウ素と錯体を作る溶媒を用いると、新しい触媒系として触媒作用を発現する可能性があり、反応生成物の構造や組成に影響を与える。また、副反応の原因にもなる。

比重1.1以上のフッ素含有化合物の使用量は、ヒドロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類100質量部に対して0～100質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましい。比重1.1以上のフッ素含有化合物の添加によって分離性は向上するが、多過ぎると触媒の回収率が低下する傾向がある。

【0011】

本発明において、触媒として用いる三フッ化ホウ素化合物としては、三フッ化

ホウ素ガス、三フッ化ホウ素・エチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・メチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・エチルメチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・ブチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・フェノール錯体、三フッ化ホウ素・アルキルアミン錯体、三フッ化ホウ素・アンモニア錯体、三フッ化ホウ素・ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素・トリエタノールアミン錯体、三フッ化ホウ素・アルコール錯体、三フッ化ホウ素・ケトン錯体、三フッ化ホウ素・アルデヒド錯体、三フッ化ホウ素・エステル錯体、三フッ化ホウ素・酸無水物錯体、三フッ化ホウ素・酸錯体、三フッ化ホウ素・ $(H_2O)_n$ 錯体 ($n=1\sim5$) などが挙げられる。

排処理の困難である三フッ化ホウ素錯体を再使用して廃棄物の量を削減することとは、意義がある。本発明の方法により反応生成物から分離された、触媒を含む溶媒層は、そのまま再び反応溶媒として使用することができる。しかし、原料中の不純物や水分の影響により、繰り返し使用すると反応溶媒中に不純物が蓄積されることがある。この場合、反応溶媒を蒸留して、三フッ化ホウ素・エーテル錯体とヒドロフルオロカーボン化合物を取り出してもよい。また、活性炭カラムを通すことによって不純物を吸着させて精製してもよい。

【0012】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【実施例1】（触媒の回収）

合成潤滑油の原料として製造された2-メチレン-3-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプタンと3-メチレン-2-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン30質量%およびその構造異性体を含有する混合物を原料として用意し、以下のよに二量化反応を行った。

内容積1リットルの分離型四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体8g、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン(HFC-43-10mee)400gおよび上記原料400gを入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。

反応終了後、分液ロートに移し、10～15℃に保ったまま、20分間放置した。二層に分離したので、下層より、淡黄色のほとんど透明なHFC液を抜き出した。上層はわずかに淡黄色の透明液体であり、蒸留水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とするオレフィン化合物の二量体混合物390gを得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、85%であった。上層の淡黄色透明液体のホウ素濃度を調べたところ、0.0025質量% (25 ppm) 以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液のホウ素濃度は0.145質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の97質量%が回収された(理論ホウ素量0.15質量%)。

【0013】

[実施例2] (触媒のリサイクル)

実施例1における下層から抜き出した触媒溶液に、HFC-43-10meeの質量が400gとなるようにHFC-43-10meeを3g追加し、実施例1と同様の原料400gを入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、実施例1と同様に後処理したところ、目的とする二量体混合物384gを得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、82%であった。下層より褐色のほとんど透明な触媒溶液を得た。この触媒溶液を用いて二量化反応を行った。下層から触媒溶液を回収し、この触媒溶液を用いて二量化反応を行うことを3回繰り返しても反応は進行した。5回目の二量化反応が終了した後、ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、77%であった。5回目の二量化反応終了した後も、下層より触媒溶液を回収した。この触媒溶液のホウ素濃度は0.115質量%であり、最初に加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の76質量%が回収された。

【0014】

[実施例3]

実施例1において、HFC-43-10meeの使用量を400gから100gに変えた以外は、実施例1と同様の条件で二量化反応を行った。反応終了後、

実施例 1 と同様の後処理を行ったところ、目的とする二量体混合物 3 8 9 g を得た。GC により転化率を求めたところ、9 0 % であった。下層より得られた触媒溶液のホウ素濃度は 0. 4 8 質量% であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 8 5 質量% が回収された。

【0 0 1 5】

[実施例 4]

実施例 1 において、H F C - 4 3 - 1 0 m e e 4 0 0 g の代わりに、H F C - 4 3 - 1 0 m e e 3 0 0 g とパーフルオロヘキサン 1 0 0 g の混合物を溶媒として使用した以外は、実施例 1 と同様の条件で二量化反応を行った。

反応終了後、分液ロートに移し、1 0 ~ 1 5 °C に保ったまま、5 分間放置した。二層に分離したので、下層より、淡黄色のほとんど透明な触媒溶液を抜き出した。上層はわずかに淡黄色の透明液体であり、蒸留水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする二量体混合物 3 7 8 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、8 8 % であった。上層の淡黄色透明液体のホウ素濃度を調べたところ、0. 0 0 2 5 質量% (2 5 p p m) 以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液のホウ素濃度は 0. 1 4 質量% であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 9 3 質量% が回収された。

【0 0 1 6】

[実施例 5]

内容積 3 0 0 ミリリットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 0. 8 g、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) エーテル 2 0 g および実施例 1 と同様の原料 4 0 g を入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、0 °C で 1 2 時間二量化反応を行った。反応終了後、分液ロートに移し、0 ~ 5 °C に保ったまま、1 0 分間放置した。二層に分離したので、下層より淡黄色のほとんど透明な触媒溶液を抜き出した。上層はわずかに淡黄色の透明液体であり、蒸留水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする二量体混合物 3 6 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、7 4 % であった。上層

の淡黄色透明液体のホウ素濃度を調べたところ、0.0025質量% (25 ppm) 以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液のホウ素濃度は0.27質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の92質量%が回収された。

【0017】

[比較例1]

実施例1と同様の原料を用いて無溶媒で二量化反応を行った。

内容積1リットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体8gおよび実施例1と同様の原料400gを入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、静置しても二層に分離せず、黒褐色の不均一な溶液であった。1リットルの蒸留水を加えて三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体触媒を溶解させた。そのため、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体をそのまま分離回収することができなかった。有機層は、さらに炭酸水素ナトリウム水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする二量体混合物378gを得た。ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、86%であった。

【0018】

[比較例2]

実施例1と同様の原料を用い、溶媒としてHFC-43-10meeの代わりにパーフルオロヘキサンを用いて実施例1と同様の条件で二量化反応を行った。

内容積300ミリリットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体0.8g、パーフルオロヘキサン40gおよび実施例1と同様の原料40gを入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、静置したところ、二層に分離した。上層は褐色の不均一な溶液であった。上層は、水、炭酸水素ナトリウム水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする淡黄色の二量体39gを得た。ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、88%であった。下層は、透明な液体40gであり、常圧で溶媒を蒸留したところ、残渣(三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体)は認められなかった。

【0019】

[実施例6]

窒素気流下、ドライアイスメタノール浴で、 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$ に保ちながら HFC-43-10mee 100g にイソブテン（純度98%）100g をガス同入管より溶かし込み、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体（1：1モル付加物）2g を添加した。60分間激しく攪拌しながら重合反応を行った。反応終了後、 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度に保持したまま静置したところ、二層に分離した。淡黄色の透明な下層部液体94g を抜き出した。上層部液体98g を水洗し、希炭酸水素ナトリウム水溶液で洗滌した後、減圧蒸留により低沸点成分を除去した。イソブテンの転化率および生成したポリブテンの収率はそれぞれ100モル%、92質量%であった。

【0020】

[実施例7]

実施例6で得られた下層部液体94g を $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$ に保ちながら攪拌し、イソブテン（純度98%）100g をガス導入管より溶かし込んだ。60分間激しく攪拌しながら重合反応を行った。実施例6と同様に後処理を行ったところ、イソブテンの転化率および生成したポリブテンの収率はそれぞれ100モル%、89質量%であった。

【0021】

[比較例3]

窒素気流下、ドライアイスメタノール浴で、 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$ に保ちながらヘキサン100g にイソブテン（純度98%）100g をガス同入管より溶かし込み、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体（1：1モル付加物）2g を添加した。60分間激しく攪拌しながら重合反応を行った。反応終了後、静置しても二層に分離しなかった。反応液に蒸留水を加えて有機層を分離した。そのため、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体は分解して水に溶解し、そのまま分離回収することはできなかった。すなわち、触媒を再使用することはできなかった。

有機層は、水洗し、希炭酸水素ナトリウム水溶液で洗滌した後、減圧蒸留により低沸点成分を除去した。イソブテンの転化率および生成したポリブテンの収率

はそれぞれ 100 モル%、86 質量%であった。

【0022】

【発明の効果】

本発明によれば、触媒として用いられる三フッ化ホウ素またはその錯体を、反応生成物から容易に分離し、再使用することができる。また、ヒドロフルオロカーボン化合物類を溶媒として使用することにより、生成物系に混入する触媒や副生成物を減少させることができるため、生成物の精製が容易である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する反応生成物から、高価かつ有害な三フッ化ホウ素含有化合物を、高い効率で分離除去し、反応に再使用する方法を提供すること。

【解決手段】 三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用し、反応が終了した後、反応生成物と反応溶媒を分離する触媒の回収方法、およびこの方法により回収した触媒を当該反応に再使用する触媒のリサイクル方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 2 1 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.